(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2004年10月14日(14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/088795 A1

(51) 国際特許分類7:

H01R 11/01

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/003356

(22) 国際出願日:

2004年3月12日(12.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-096173 2003年3月31日(31.03.2003)

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電 気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUS-TRIES, LTD) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区 北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 泰人 (MA-SUDA, Yasuhito) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花 区島屋一丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作 所内 Osaka (JP). 奥田 泰弘 (OKUDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住 友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 林 文 弘 (HAYASHI, Fumihiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大 阪市此花区島屋一丁目1番3号住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 羽賀 剛 (HAGA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6781205 兵庫県赤穂郡上郡町光都三丁目12

番1号 住友電気工業株式会社 播磨研究所内 Hyogo (JP).

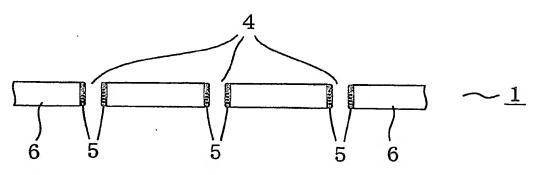
- (74) 代理人: 中野 稔 , 外(NAKANO, Minoru et al.); 〒 5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号住 友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG. SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が 可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

- (54) Title: ANISOTROPIC ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM AND METHOD OF PRODUCING THE SAME
- (54) 発明の名称: 異方性導電膜及びその製造方法



(57) Abstract: An anisotropic electrically conductive film comprising a base film in the form of a porous film made of synthetic resin and having an electric insulation property, and an electrically conductive metal adhered to a resin section of porous construction in such a manner as to penetrate from a first surface to a second surface at a plurality of places on the base film, wherein electrically conductive sections which can be made electrically conductivity in the direction of the film thickness are independently provided; and a method of producing the same.

(57) 要約: 本発明は、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面 から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付 与することが可能な導通部がそれぞれ独立して設けられている異方性導電膜、及びその製造方法である。



明細書

異方性導電膜及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、異方性導電膜とその製造方法に関し、さらに詳しくは、半導体デバイスのバーンイン試験などに好適に使用することができる異方性導電膜とその製造方法に関する。

10 背景技術

半導体デバイスの初期故障を取り除くスクリーニング手法の一つとして、バーンイン試験が行われている。バーンイン試験では、半導体デバイスの動作条件よりも高温かつ高圧の加速ストレスを印加し、故障発生を加速して短時間で不良品を取り除いている。例えば、パッケージングされた半導体デバイスをバーンインボードに多数個配置し、高温槽中にて、外部から加速ストレストなる電源電圧及び入力信号を一定時間印加する。その後、半導体デバイスを外部に取り出して、良品と不良品との判定試験を行う。判定試験では、半導体デバイスの欠陥によるリーク電流の増加、多層配線の欠陥による不良品、コンタクトの欠陥などを判定する。バーンイン試験は、半導体ウェハの状態でも行われている。

20 例えば、半導体ウェハのバーンイン試験を行う場合、半導体ウェハ表面のアルミニウムなどからなる電極パッドを介して試験を行う。その際、半導体ウェハの電極パッドと測定装置のヘッド電極との間の電極高さのバラツキによる接触不良を補うため、通常、これらの電極間に、膜厚方向のみに導電性を有するコンタクトシートを挟んで試験を行う。このコンタクトシートは、表面電極に対応するパターンに従って配置された導通部(「導電路」または「電極部」ともいう)において、膜厚方向のみに導電性を示すという特性により、異方性導電膜(「異方性導電シート」ともいう)と呼ばれる。

従来、エレクトロニクス技術分野において、パッケージされた集積回路をプリント配線板に接続するなどの目的で、図6に示すように、平坦な多孔質可撓性材

20

料63を非導電性の絶縁部とし、少なくとも1つの鉛直方向(Z軸方向)に画定された断面内に導電性金属を充填し、かつ、エポキシ樹脂などの接着剤を充填して固定した導通部62を形成した異方性導電部材61が知られている。その一例が特表平10-503320号公報に記載されている。しかし、この異方性導電部材61は、パーンイン試験用の異方性導電膜として使用すると、検査時の押圧によって導通部62が座屈して、弾性回復しないため、検査毎に使い捨てにせざるを得ない。そのため、検査にコストがかかりすぎることになる。したがって、この異方性導電部材61は、頻回の使用が求められるパーンイン試験用の異方性導電膜には適していない。

10 また、特開平10-12673号公報には、図7に示すように、エポキシ系樹脂材料など熱硬化性樹脂から形成された封止用絶縁シート74の膜厚方向に複数の貫通孔を設け、これらの貫通孔の中に、エラストマーに導電性粒子73を分散させた導電路形成用材料を充填して、導電路72を形成した構造の半導体素子実装用シート71が提案されている。導電性粒子としては、例えば、金属や合金の粒子、あるいはポリマー粒子の表面を導電性金属でめっきした構造のカプセル型導電性粒子などが使用されている。

半導体素子実装用シート71を膜厚方向に押圧すると、導電路72のエラストマーが圧縮されて導電性粒子73が連結することにより、導電路の膜厚方向のみに電気的導通が得られる。しかし、この半導体素子実装用シート71は、バーンイン試験用の異方性導電膜として使用すると、膜厚方向に導通を得るのに高圧縮荷重を必要とし、しかもエラストマーの劣化により弾性が低下するため、頻回の使用ができない。したがって、このような構造の半導体素子実装用シートは、半導体ウェハなどのバーンイン試験用の異方性導電膜としては適していない。

他方、半導体ウェハなどのバーンイン試験用インターポーザ(interposer)など として用いられる異方性導電膜には、半導体ウェハの表面電極を測定装置のヘッド電極に接続したり、半導体ウェハからの配線を半導体パッケージの端子と接続することなどに加えて、応力緩和の作用も求められている。そのため、異方性導電膜には、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能であること、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適していることが求められて

る。また、高密度実装などに伴って、検査に使用する異方性導電膜の各導通部の 大きさやピッチなどのパターンをファイン化することが要求されている。しかし、 従来技術では、これらの要求に充分に応えることができる異方性導電膜を開発す ることができなかった。

5

10

15

20

発明の開示

本発明の目的は、主として半導体ウェハなどの検査に用いられる異方性導電膜であって、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能で、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適している異方性導電膜を提供することにある。また、本発明の目的は、各導通部の大きさやピッチなどをファイン化することができる異方性導電膜を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究する過程で、合成樹脂から 形成された電気絶縁性の多孔質膜が適度の弾性を有し、弾性回復が可能なため、 異方導電性膜の基膜として適していることに着目した。しかし、多孔質膜の特定 部位の多孔質構造内に導電性金属を充填して、導電性金属塊からなる導通部を形 成する方法では、圧縮荷重時に導電性金属塊が座屈して弾性回復しないため、繰 り返し使用することができない。

そこで、さらに研究を続けた結果、多孔質膜の複数箇所に、膜厚方向に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる方法により、導通部を形成すると、導通部での多孔質構造を保持することができることを見出した。もちろん、導通部においては、多孔質構造の樹脂部には導電性金属が付着しているため、多孔質膜が本来有している多孔質構造を完全には保持することができないものの、ある程度の範囲で多孔質構造を保持させることができる。すなわち、本発明の異方性導電膜は、導通部が多孔質状となっている。

25 したがって、本発明の異方性導電膜は、基膜だけではなく、導通部も弾性と弾性回復性を有しており、頻回の使用が可能である。また、本発明の異方性導電膜は、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能である。さらに、本発明の異方性導電膜は、導通部や導通部間のピッチなどをファイン化することもできる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

10

15

本発明によれば、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、 該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂 部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可 能な導通部がそれぞれ独立して設けられていることを特徴とする異方性導電膜が 提供される。

また、本発明によれば、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、下記1~3に示される異方性導電膜の製造方法が提供される。

- 1. (1) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、
- (2) 一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の 光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトロン放射光または波長25 0 nm以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、
- 20 (3) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を 付着させる工程、
 - (4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び
 - (5) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程
- 25 の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を 付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立し て設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。
 - 2. (I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マス

ク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

- (II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波へッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、
- (III) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、
 - (IV)両面のマスク層を剥離する工程、及び
- (V) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付 10 着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を 付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立し て設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

- 3. (i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、
 - (ii) 積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程、
- (iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッ 20 ドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層 体にバターン状の貫通孔を形成する工程、
 - (iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、
 - (V) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、
- 25 (vi) 両面のマスク層を剥離する工程、及び
 - (vii)無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を 付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

本発明によれば、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能で、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適している異方性導電膜が提供される。また、本発明によれば、各導通部の大きさやピッチなどをファイン化することができる異方性導電膜が提供される。本発明の異方性導電膜は、主に半導体ウェハなどの検査用異方性導電膜として、低圧縮荷重で膜厚方向の電気的導通が得られ、かつ、繰り返し荷重負荷でも、弾性により膜厚が復帰し、検査に繰り返し使用が可能である。

10

5

図面の簡単な説明

- 図1は、貫通孔が形成された多孔質膜の斜視図である。
- 図2は、本発明の異方性導電膜において、各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が付着して導通部を形成している状態を示す断面図である。
- 15 図3は、貫通孔の直径aと導通部(電極)の外径bとの関係を示す説明図である。
 - 図4は、基膜を中心層とする積層体の製造工程を示す断面図である。
 - 図5は、異方性導電膜の導通確認装置の断面略図である。
 - 図6は、従来の異方性導電膜の一例を示す断面図である。
- 20 図7は、従来の異方性導電膜の他の一例を示す断面図である。
 - 図8は、比較例1で作製した異方性導電シートの断面図である。
 - 図9は、比較例2で作製した異方性導電シートの断面図である。
 - 図10は、超音波法により、多孔質膜に貫通孔を形成する方法を示す説明図で ある。

25

発明を実施するための最良の形態

1. 多孔質膜(基膜):

半導体ウェハなどのバーンイン試験用異方性導電膜は、基膜の耐熱性に優れていることが好ましい。異方性導電膜は、横方向(膜厚方向とは垂直方向)に電気

10

15

20

25

絶縁性であることが必要である。したがって、多孔質膜を形成する合成樹脂は、 電気絶縁性であることが必要である。

基膜として使用する多孔質膜を形成する合成樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリふっ化ビニリデン(PVDF)、ポリふっ化ビニリデン共重合体(ETFE樹脂)などのフッ素樹脂;ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリアミド(PA)、変性ポリフェニレンエーテル(mPPE)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリスルホン(PSU)、ポリエーテルスルホン(PES)、液晶ポリマー(LCP)などのエンジニアリングプラスチック;などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、加工性、機械的特性、誘電特性などの観点から、PTFEが好ましい。

合成樹脂からなる多孔質膜を作製する方法としては、造孔法、相分離法、溶媒抽出法、延伸法、レーザ照射法などが挙げられる。合成樹脂を用いて多孔質膜を形成することにより、膜厚方向に弾性を持たせることができるとともに、誘電率を更に下げることができる。

異方性導電膜の基膜として使用する多孔質膜は、気孔率が $20\sim80\%$ 程度であることが好ましい。多孔質膜は、平均孔径が 10μ m以下あるいはバブルポイントが2kPa以上であることが好ましく、導通部のファインピッチ化の観点からは、平均孔径が 1μ m以下あるいはバブルポイントが10kPa以上であることがより好ましい。多孔質膜の膜厚は、使用目的や使用箇所に応じて適宜選択することができるが、通常、3mm以下、好ましくは1mm以下である。特にバーンイン試験用の異方性導電膜では、多孔質膜の膜厚は、多くの場合、好ましくは $5\sim500\mu$ m、より好ましくは $10\sim200\mu$ m、特に好ましくは $15\sim100\mu$ m程度である。

多孔質膜の中でも、延伸法により得られた多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(以下、「多孔質PTFE膜」と略記)は、耐熱性、加工性、機械的特性、誘電特性などに優れ、しかも均一な孔径分布を有する多孔質膜が得られ易いため、異

10

15

20

方性導電膜の基膜として最も優れた材料である。

本発明で使用する多孔質PTFE膜は、例えば、特公昭42-13560号公報に記載の方法により製造することができる。まず、PTFEの未焼結粉末に液体潤滑剤を混合し、ラム押し出しによってチューブ状または板状に押し出す。厚みの薄いシートが所望な場合は、圧延ロールによって板状体の圧延を行う。押出圧延工程の後、必要に応じて、押出品または圧延品から液体潤滑剤を除去する。こうして得られた押出品または圧延品を少なくとも一軸方向に延伸すると、未焼結の多孔質PTFE膜は、収縮が起こらないように固定しながら、PTFEの融点である327℃以上の温度に加熱して、延伸した構造を焼結・固定すると、強度の高い多孔質PTFE膜が得られる。多孔質PTFE膜がチューブ状である場合には、チューブを切り開くことにより、平らな膜にすることができる。

延伸法により得られた多孔質PTFE膜は、それぞれPTFEにより形成された非常に細い繊維(フィブリル)と該繊維によって互いに連結された結節(ノード)とからなる微細繊維状組織を有している。多孔質PTFE膜は、この微細繊維状組織が多孔質構造を形成している。

2. 導通部 (電極部) の形成:

本発明では、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性 金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ 独立して設ける。

基膜の複数箇所に導通部を形成するには、先ず、導電性金属を付着する位置を特定する必要がある。導電性金属を付着させる位置を特定する方法としては、例えば、多孔質膜に液体レジストを含浸させて、パターン状に露光し、現像して、

25 レジスト除去部を導電性金属の付着位置とする方法がある。本発明では、多孔質膜の特定位置の膜厚方向に微細な貫通孔を形成して、該貫通孔の壁面を導電性金属の付着位置とする方法を好適に採用することができる。多孔質膜に多数の貫通孔を形成する本発明の方法は、フォトリソグラフィ技術を用いる前者の方法に比べて、ファインピッチで導電性金属を付着させる場合に適している。また、多孔

20

25

質膜に多数の貫通孔を形成する方法は、例えば、 30μ m以下、さらには 25μ m以下の微細な直径の導通部を形成するのに適している。

本発明では、多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて導通部を形成する。フォトリソグラフィ技術を用いる方法では、無電解めっき法などによりレジスト除去部に導電性金属粒子を析出させて、多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させる。この場合、レジスト除去部の第一表面から第二表面に貫通する状態となるように、多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させる。貫通孔を形成する本発明に特有の方法では、貫通孔の壁面に露出している多孔質構造の樹脂部に、無電解めっき法などにより導電性金属粒子を析出させる方法により付着させる。

多孔質構造の樹脂部とは、多孔質膜の多孔質構造を形成している骨格部を意味している。多孔質構造の樹脂部の形状は、多孔質膜の種類や多孔質膜の形成方法によって異なっている。例えば、延伸法による多孔質PTFE膜の場合には、多孔質構造は、それぞれPTFEからなる多数のフィブリルと該フィブリルによって互に連結された多数のノードとから形成されているので、その樹脂部は、これらのフィブリルとノードである。

多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて導通部を形成する。この際、導電性金属の付着量を適度に制御することによって、導通部での多孔質構造を保持することができる。本発明の異方性導電膜では、導電性金属が多孔質構造の樹脂部の表面に沿って付着しているため、導電性金属層が多孔質構造と一体となって多孔質状構造となっており、その結果、導通部が多孔質状となっているということができる。

無電解めっき法などを採用すると、導電性金属粒子が多孔質構造の樹脂部に付着する。本発明の異方性導電膜では、多孔質膜を構成する多孔質構造(多孔性)をある程度維持したまま、導電性金属粒子が付着した状態が得られる。多孔質構造の樹脂部の太さ(例えば、フィブリルの太さ)は、 50μ m以下であることが好ましい。導電性金属粒子の粒子径は、 $0.001\sim5\mu$ m程度であることが好ましい。導電性金属粒子の付着量は、多孔性と弾性を維持するために、0.01

20

25

~4. 0 g/m 1 程度とすることが好ましい。基膜となる多孔質膜の気孔率にもよるが、導電性金属粒子の付着量が多すぎると、異方性導電膜の弾性が大きくなりすぎて、通常の使用圧縮荷重では、異方性導電膜の弾性回復性能が著しく低下する。導電性金属粒子の付着量が少なすぎると、圧縮荷重を加えても膜厚方向への導通を得ることが困難になる。

貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる方法について、図面を参照しながら説明する。図1は、貫通孔が形成された多孔質膜の斜視図である。多孔質膜(基膜) 1には、第一表面2から第二表面3にかけて貫通する貫通孔4が複数箇所に形成されている。これらの貫通孔は、一般に、所定のパターンで多孔質膜に形成される。図2は、図1のA-A′線に沿った断面図であり、質通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が付着して導通部を形成している状態を示している。図2において、多孔質膜6は、基膜となっており、所定の複数箇所に貫通孔4が設けられており、貫通孔壁面の多孔質構造の樹脂部には導電性金属粒子が付着して導通部5が形成されている。この導通部は、多孔質精造の樹脂部の表面に付着して形成されているため、多孔質としての特性を有しており、膜厚方向に圧力(圧縮荷重)を加えることにより、膜厚方向のみに導電性が付与される。圧力を除去すると、導通部を含む異方性導電膜全体が弾性回復するので、本発明の異方性導電膜は、繰り返して使用することができる。

図3は、図2の1つの導通部の拡大断面図であり、aは、貫通孔の直径を表わし、bは、導電性金属粒子が付着して形成された導通部(電極)の直径(外径)を表わす。導電性金属粒子は、貫通孔の壁面において、多孔質構造の中に若干浸透した状態で付着するため、導通部の直径bは、貫通孔の直径aより大きい。

本発明の異方性導電膜は、圧縮荷重が加えられていない状態では、導通部の抵抗値が大きく、所定の圧縮荷重を加えた時に導通部の抵抗値が0.5 Q以下となることが望ましい。導通部の抵抗値の測定は、図5に示す導通確認装置を用いて行うが、その詳細は、実施例において説明する。

図1に示すように、多孔質膜の複数箇所に貫通孔を設けただけでは、無電解めっき法などで貫通孔の壁面のみに導電性金属を付着させることは困難である。例えば、多孔質膜として多孔質PTFE膜を使用すると、無電解めっきにより、貫

WO 2004/088795 PCT/JP2004/003356

通孔の壁面だけではなく、全体の多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が析出してしまう。そこで、本発明では、例えば、マスク層を用いて、貫通孔の壁面のみに導電性金属を付着させる方法を提案する。具体的には、貫通孔の壁面のみに導電性金属を析出させるため、無電解めっきにおける化学還元反応を促進する触媒粒子が基膜の表面に付着しないよう、基膜の両表面にマスク層を形成する。

5

10

15

20

25

例えば、基膜として延伸法による多孔質PTFE膜を使用する場合、マスク層として使用する材料は、基膜との密着性が良好であり、基膜と同時に貫通孔が形成でき、マスク層としての役割を終えたあとには基膜との剥離が容易であることから、基膜と同材料のPTFE膜であることが好ましい。また、貫通孔を形成するエッチング速度を高めることができ、マスク層としての役割を終えたあと基膜との剥離をさらに容易にすることができる点から、マスク層は多孔質PTFE膜であることがより好ましい。マスク層の多孔質PTFE膜は、剥離し易さの観点から、気孔率20~80%程度のものが好ましく、その膜厚は、3mm以下であることが好ましく、1mm以下であることがより好ましく、100 μ m以下であることが特に好ましい。また、その平均孔径は、マスク層としての耐水性の観点から、10 μ m以下(あるいはバブルポイントが2 μ m以上)であることが好ましい。

延伸法により得られた多孔質PTFE膜(A)を基膜として使用し、同じ材質のPTFE膜、好ましくは多孔質PTFE膜(B)及び(C)をマスク層として使用する場合について、図4を参照しながら説明する。図4に示すように、多孔質PTFE膜(A)43からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質PTFE膜(B)44及び(C)45を融着させて3層構成の積層体を形成する。より具体的に、これらの多孔質PTFE膜を図4に示すように3層に重ね合わせ、その両面を2枚のステンレス板41,42で挟む。各ステンレス板は、平行面を有している。各ステンレス板を320~380℃の温度で30分間以上加熱することにより、3層の多孔質PTFE膜を互いに融着させる。多孔質PTFE膜の機械的強度を高めるために、加熱処理後は冷却水などで急冷することが好ましい。このようにして、3層構成の積層体を形成する。

多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成する方法としては、例えば、化

学エッチング法、熱分解法、レーザ光や軟X線照射によるアブレーション法、超音波法などが挙げられる。基膜として延伸法による多孔質PTFE膜を使用する場合には、シンクロトロン放射光または波長250nm以下のレーザ光を照射する方法、及び超音波法が好ましい。

- 5 多孔質PTFE膜を基膜として使用し、かつ、シンクロトロン放射光または被長250nm以下のレーザ光の照射により貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の製造方法は、好ましくは、(1)多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、(2)一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトロン放射光または波長250nm以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、(3)貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、
- (4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び(5) 無電解めっきにより貫通孔の 壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法である。 光遮蔽シートとしては、例えば、タングステンシートが好ましい。タングステンシートにパターン状の複数の開口部を形成して、該開口部を光透過部(以下、単に「開口部」ということがある)とする。光遮蔽シートの複数の開口部より光が透過し照射された箇所は、エッチングされて貫通孔が形成される。
- 20 光遮断シートの開口部のパターンは、円形、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意の形状が可能である。開口部の孔径は、一辺もしくは径が0.1 μ m以上で、使用する多孔質 P T F E 膜の平均孔径より大きければよい。貫通孔の孔径は、作製される異方性導電膜の導通部(電極)のサイズを決定するので、作製したい導通部のサイズに応じて適宜形成すればよいが、異方性導電膜を、例 25 えば半導体ウェハのバーンイン試験用インターポーザとして使用する場合などには、 $5\sim100$ μ mが好ましく、 $5\sim30$ μ mがより好ましい。導通部(電極)間ピッチは、 $5\sim100$ μ mが好ましい。

超音波法により、多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成するには、図10に示すように、先端部に少なくとも1本のロッド102を取り付けた超音波へ

10

15.

20

25

ッド 101 を用いて、該ロッド 102 の先端を多孔質膜 103 の表面に押付けて超音波 エネルギーを加える。貫通孔を形成する工程では、多孔質膜 103 は、例えば、シ リコン、セラミックス、ガラス等の硬質材料から形成された板状体 104 の上に載 置する。板状体を用いる代わりに、多孔質膜の上下にロッド同士を対向させても よい。

ロッドとしては、金属、セラミックス、ガラス等の無機材料で形成された棒状体が好ましい。ロッドの直径は、特に限定されないが、ロッドの強度、作業性、所望とする貫通孔の孔径などの観点から、通常 0.05~0.5 mmの範囲から選択される。ロッドの断面形状は、一般に円形であるが、それ以外に、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意の形状であってもよい。超音波ヘッド 101 の先端部には、ロッド 102 を 1 本だけ取り付けるのではなく、多数本のロッドを取り付けて、多孔質膜に多数の開口部を一括加工により成形してもよい。

ロッド 102 の押付け圧力は、ロッド 1 本当り通常 1 g f \sim 1 k g f 、好ましくは $1\sim1$ 0 0 g f の範囲内である。超音波の周波数は、通常 $5\sim5$ 0 0 k H z 、好ましくは 1 0 ~5 0 k H z の範囲内である。超音波の出力は、ロッド 1 本当り通常 $1\sim1$ 0 0 W、好ましくは $5\sim5$ 0 Wの範囲内である。

ロッド 102 を多孔質膜 103 の表面に押し付けて超音波ヘッドを稼動させると、 ロッドの先端が押し付けられた多孔質膜の付近のみに超音波エネルギーが加えられて、超音波による振動エネルギーによって局所的に温度が上昇し、その部分の 樹脂成分が溶融、蒸発等により分解して、多孔質膜に貫通孔が形成される。

一般に、多孔質PTFE膜は、機械加工により貫通孔を形成することが困難である。例えば、通常のパンチング法により多孔質PTFE膜に貫通孔を形成すると、バリが発生して、綺麗で正確な形状の貫通孔を形成することが困難である。これに対して、前述の超音波法により加工すると、多孔質PTFE膜に容易かつ安価に所望の形状の貫通孔を形成することができる。

貫通孔の断面形状は、円形、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意である。貫通孔の孔径は、小さな孔径が適した用途分野では、通常 $5\sim100\mu$ m、好ましくは $5\sim30\mu$ m程度にすることができ、他方、比較的大きな孔径が適した分野では、通常 $100\sim1000\mu$ m、好ましくは $300\sim800\mu$ m程

10

15

度にすることができる。

多孔質PTFE膜を基膜として使用し、かつ、超音波法により多孔質膜の特定 位置の膜厚方向に貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の製造方法は、好ま しくは、(I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マ スク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の 積層体を形成する工程、(II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波へ ッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加 えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、(III) 貫通孔の 壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、 (IV) 両面のマスク層を剥離する工程、及び(V) 無電解めっきにより貫通孔の 壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法である。 多孔質PTFE膜を基膜として使用し、かつ、超音波法により多孔質膜の特定 位置の膜厚方向に貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の他の好ましい製造 方法としては、例えば、(i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基 膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を 融着させて3層構成の積層体を形成する工程、(ii) 積層体の多孔質内に液体を染 み込ませて、該液体を凍結させる工程、(iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを 有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波 エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、 (iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、(V)

20 (iv)積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、(V) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、(vi)両面のマスク層を剥離する工程、及び(vii)無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法が挙げられる。

25 3層構成の積層体を用いる場合、図10に示す貫通孔の形成方法では、先端部に少なくとも1本のロッド102を取り付けた超音波ヘッド101を用いて、該ロッド102の先端を積層体(通常、3層構成の多孔質PTFE膜)103の表面に押付けて超音波エネルギーを加える。

積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程を含む製造

10

15

20

25

方法では、3層構成の多孔質PTFE膜からなる積層体の多孔質内部に水またはアルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール)等の有機溶媒などの液体を染み込ませ、冷却して液体を凍結させる。染み込ませた液体が凍結状態にある間に、先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波へッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、加工性が改善され、パターン状の貫通孔を綺麗に形成することができる。冷却温度は、液体として水を使用する場合、零度以下、好ましくは−10℃以下にまで冷却して凍結させると、加工性が良好となる。アルコール等の有機溶媒の場合には、−50℃以下、望ましくは液体窒素温度まで冷却すると、加工性が良好となる。有機溶媒は、常温で液体であるものが好ましい。アルコール等の有機溶媒は、2種以上の混合物であってもよく、あるいは水を含有しているものでもよい。

電気絶縁性の多孔質膜を導電化する方法としては、スパッタ法、イオンプレーティング法、無電解めっき法などが挙げられるが、多孔質構造の樹脂部に導電性 金属を析出させて付着させるには、無電解めっき法が好ましい。無電解めっき法では、通常、めっきを析出させたい箇所に化学還元反応を促進する触媒を付与する必要がある。多孔質膜の特定の箇所にある多孔質構造の樹脂部のみにめっきを行うには、当該箇所のみに触媒を付与する方法が有効である。

例えば、膜厚方向に任意の形の微細な貫通孔が形成された多孔質PTFE膜の壁面(孔壁)のみを無電解銅めっきにて導電性を付与する場合、マスク層を形成した3層融着状態の積層体に貫通孔を形成し、そして、この積層体をパラジウムースズコロイド触媒付与液に十分撹拌しながら浸漬する。触媒付与液に浸漬後、両表面のマスク層(B)及び(C)を剥離すると、貫通孔の壁面のみに触媒コロイド粒子が付着した多孔質PTFE膜(A)を得ることができる。該多孔質PTFE膜(A)をめっき液に浸漬することにより、貫通孔の壁面のみに銅を析出させることができ、それによって、筒状の導通部(電極)が形成される。銅以外に、ニッケル、銀、金、ニッケル合金などでも、同様の方法により導通部を形成することができるが、特に高導電性が必要な場合は、銅を使用することが好ましい。3層構成の積層体に貫通孔を形成する方法としては、シンクロトロン放射光もしくは250

mm以下のレーザ光を照射する方法、及び超音波法が好ましい。

めっき粒子(結晶粒)は、初め多孔質PTFE膜の貫通孔の壁面に露出した微 組繊維(フィブリル)に絡むように析出するので、めっき時間をコントロールす ることにより、導電性金属の付着状態をコントロールすることができる。無電解 めっき時間が短すぎると、膜厚方向への導電性を得ることが困難になる。無電解 めっき時間が長すぎると、導電性金属が多孔質状ではなく金属塊になり、通常の 使用圧縮荷重では弾性回復が困難になる。適度なめっき量とすることにより、多 孔質状の導電性金属層が形成され、弾性とともに膜厚方向への導電性も与えるこ とが可能となる。

10 上記のように作製された筒状の導通部(電極)は、酸化防止及び電気的接触性を高めるため、酸化防止剤を使用するか、貴金属もしくは貴金属の合金で被覆しておくことが好ましい。貴金属としては、電気抵抗の小さい点で、パラジウム、ロジウム、金が好ましい。貴金属等の被覆層の厚さは、0.005~0.5μmが好ましく、0.01~0.1μmがより好ましい。この被覆層の厚みが薄すぎると、電気的接触性の改善効果が小さく、厚すぎると、被覆層が剥離しやすくなるため、いずれも好ましくない。例えば、導通部を金で被覆する場合、8nm程度のニッケルで導電性金属層を被覆した後、置換金めっきを行う方法が効果的である。

実施例

20 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。物性の測定法は、以下の通りである。

(1) バブルポイント (BP):

延伸法による多孔質 P T F E 膜のバブルポイントは、イソプロピルアルコール 25 を使用して、A S T M - F - 3 1 6 - 7 6 に従って測定した。

(2) 気孔率:

延伸法による多孔質PTFE膜の気孔率は、ASTM D-792に従って測定した。

(3) 導通開始荷重:

 $\cdot 20$

図5に示す導通確認装置を用いて、異方性導電膜の導通開始荷重を測定した。 図5に示す導通確認装置において、異方性導電膜51を、金めっきを施した銅板 (「Au板」と呼ぶ)52上に置く、その全体を重量計56上に載置する。プロー ブとして外径3mm の銅柱53を使用し、荷重を加える。異方性導電膜の抵抗 値を4針法により測定する。抵抗値が0.5 Q以下を示した荷重から押圧荷重圧 を算出し、導通開始荷重圧とした。図5において、54は定電流電源を示し、5 5は電圧計を示す。

(4) 導通試験回数:

10 異方性導電膜を5mm角に切り取り、試料とした。セイコーインスツルメンツ (株) 製TMA/SS120Cを使用し、常温、窒素ガス雰囲気下、3mmφの 石英を押し込みプローブとして使用し、針入法により弾性回復性能を検証した。 各異方性導電膜が導通するように、膜厚歪みが38%となる荷重で加重と未加重を10回繰り返し、その後の膜厚変化と導通開始荷重での再導通試験を行った。

15 (実施例1)

面積10 cm角で、気孔率60%、平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ (BP=150kPa)、 膜厚 $30\mu\text{m}$ の延伸法による多孔質PTFE膜3枚を重ね合わせて、厚さ3mm、縦150mm、横100mmのステンレス板2枚の間に挟み、ステンレス板の荷重とともに350%で30%間加熱処理した。加熱後、ステンレス板の上から水にて急冷し、3層に融着された多孔質PTFE膜の積層体を得た。

次いで、開口率 9%、開口径 15μ m ϕ 、ピッチ 80μ mで均等配列に開口したタングステンシートを積層体の片面に重ねて、シンクロトロン放射光を照射して、膜厚さ方向へ孔径 15μ m ϕ 、 80μ mピッチで均等に配置された貫通孔を形成した。

25 15μmφの貫通孔を形成した積層体をエタノールに1分間浸漬して親水化した後、100m1/Lに希釈したメルテックス(株) 製メルプレートPC-32 1に、60℃の温度で4分間浸漬し脱脂処理を行った。さらに、積層体を10% 硫酸に1分間浸漬した後、プレディップとして、0.8%塩酸にメルテックス(株) 製エンプレートPC-236を180g/Lの割合で溶解した液に2分間浸漬し

た。

20

25

10 メルテックス(株)製メルプレートCu-3000A、メルプレートCu-3000B、メルプレートCu-3000C、メルプレートCu-3000Dをそれぞれ5%、メルプレートCu-3000C、メルプレートCu-3000Dをを無電解銅めっき液に、十分エアー撹拌を行いながら、上記基膜を20分間浸渍して、 15μ m ϕ の貫通孔の壁面のみを銅粒子にて導電化した(電極の外E=250 μ m)。さらに、5m1/Lで建浴したメルテックス(株)製エンテックE=250 E=250 E=250

めっき工程において、無電解鋼めっきのプレディップ工程と触媒付与工程の間以外の各液浸漬後は、蒸留水にて30秒間から1分間程度水洗を行った。各液の温度は、脱脂処理を除いて全て常温($20\sim30$ ℃)で行った。

上記のようにして得られた多孔質PTFE膜を基膜とする異方性導電膜を10 mm角に切り取り、図5に示す装置にて導通開始荷重を測定した。プローブは、3 mm ϕ の銅柱を使用し、抵抗値を4 針法にて測定した。低抗値が0. 5 Ω 以下となった荷重から押圧荷重を算出し、導通開始荷重圧とすることとした。その結果、導通開始荷重圧は6 k P a であった。

また、異方性導電膜を5mm角に切り取り、セイコーインスツルメンツ(株) 製TMA/SS120Cを使用し、常温、窒素ガス雰囲気下、石英3mmφを押 し込みプロープとして使用し、針入法により弾性回復性能を検証した。合計10 回の加重と未加重を繰り返し、その各回で膜厚変位と膜厚方向導通試験を行った。

抵抗値は、上記同様 0.50以下を示せば導通ありとした。その結果、導通開始 荷重圧は、6kPaであった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが38%と なる荷重圧の27.7kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後も、未加重 時は試験前の膜厚を実質的に維持し、導通開始荷重圧の6kPaでも導通が確認 できた。

(実施例2)

5

10

15

20

25

実施例1と同様の方法、同様の条件にて、多孔質PTFE膜3枚を融着して積 層体を形成した。この積層体に $10\mu m\phi$ の貫通孔を形成し、次いで、めっき前 処理を行った。マスク層の剥離後、無電解銅めっき液に十分エアー撹拌を行いな がら基膜を 20 分間浸漬し、 $10 \mu m \phi$ の貫通孔の壁面のみに銅粒子を付着させ て導電化し(電極の外径= 17μ m)、さらに実施例1と同様の防錆処理を施して、 延伸法による多孔質PTFE膜を基膜とする異方性導電膜を得た。得られた異方 性導電膜を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は、 6kPaであった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが38%となる荷重圧 の27.7kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後も、未加重時は試験前 の膜厚を実質的に維持し、導通開始荷重圧の6kPaでも導通が確認できた。

(比較例1)

面積10cm角で、気孔率60%、平均孔径0.1μm(BP=150kPa)、 膜厚30μmの延伸法による多孔質PTFE膜3枚を積層し、厚さ3mm、縦1 50mm、横100mmのステンレス板2枚の間に挟み、ステンレス板の荷重と ともに350℃で30分間加熱処理した。加熱後、ステンレス板の上から水にて 急冷し、3枚が融着し積層体を得た。

次いで、開口率 9%、開口径 25 μ m ϕ 、ピッチ 60 μ mで均等配列に開口し たタングステンシートを積層体の片面に重ねて、シンクロトロン放射光を照射し て、膜厚方向へ孔径 $25 \mu m \phi$ 、 $60 \mu m$ ピッチで均等に配置された貫通孔を形 成した。

 $25 \mu m \phi$ の孔を形成した積層体をエタノールに 1 分間浸漬し親水化した後、 100ml/Lに希釈したメルテックス(株)製メルプレートPC-321に、 水温60℃で4分間浸漬し、脱脂処理を行った。さらに、積層体を10%硫酸に

25

1分間浸漬した後、プレディップとして0.8%塩酸にメルテックス(株)製エンプレートPC-236を180g/Lの割合で溶解した液に2分間浸漬した。

次に、メルテックス(株)製エンプレートアクチベータ444を3%、エンプレートアクチベータアディティブを1%、塩酸を3%溶解した水溶液にメルテックス(株)製エンプレートPC-236を150g/Lの割合で溶解した液に、積層体を5分間浸漬して、触媒粒子を積層体の表面及び貫通孔の壁面に付着させた。さらに、積層体をメルテックス(株)製エンプレートPA-360の5%溶液に2分間浸漬し、パラジウム触媒核の活性化を行った。

メルテックス(株) 製メルプレートCu-3000A、メルプレートCu-3 10 000B、メルプレートCu-3000C、メルプレートCu-3000Dをそ れぞれ5%、メルプレートCu-3000スタビライザーを0.1%で建浴した 無電解銅めっき液に十分エアー撹拌を行いながら上記積層体を5分間浸漬し、表 面及び貫通孔の壁面を銅粒子にて導電化した。

次いで、電気銅めっき液として、メルテックス(株)製カッパークリームCL Xを使用し、電流密度 2 A / d m² にて 3 0 分間、電気銅めっきにて貫通孔を銅で充填した。マスク表面への過剰めっきを 1 0 %硫酸溶液に目視でマスク層の表面が見えるまで浸漬しエッチングしてから手で裂くようにマスク層を剥離し、膜厚方向に導通する外径 2 5 μ m φ の電極によって膜厚方向へのみ導電性を有し、かつ、膜表面に 7 μ m の突起電極をもった異方性導電膜を得た。

20 この異方性導電膜を5m1/Lで建浴したメルテックス(株)製エンテックC u-56に30秒間浸漬して防錆処理し、延伸法による多孔質PTFE膜を基膜 とし、各貫通孔に導電性金属が充填された異方性導電膜を得た。

めっき工程において、無電解銅めっきのプレディップ工程と触媒付与工程の間以外の各液浸漬後は、蒸留水にて30秒間から1分間程度水洗を行った。各液の温度は、脱脂処理を除いて全て常温($20\sim30$ ℃)で行った。

このようにして、図8に示すように、多孔質PTFE膜83を基膜とし、各貫通孔に導電性金属が充填され、かつ、両面に突起がある導通部(電極)82を有する異方性導電膜81を得た。この異方性導電膜を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は3kPaであった。十分な導通が得られ、

かつ、膜厚歪みが38%となる荷重圧の37.0kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後は、膜厚が 6.1μ m減少し、導通開始荷重圧の3kPaでは導通が得られなかった。

(比較例2)

5 所定量の架橋剤を添加したシリコーンゴム〔信越ポリマー(株)製、付加型R TVゴム KE1206〕にニッケル粒子〔日本アトマイズ加工(株)製、平均粒径10 μ m〕が80vo1%となるように室温で配合し混合した。このコンパウンドをガラス板上にギャップ25 μ mのドクターナイフでキャスティング後、80 $\mathbb C$ の恒温槽内で1時間硬化させ、厚さ約22 μ mの金属粒子がシリコーンエラストマー中に分散した異方性導電膜を得た。

このようにして、図9に示すように、シリコーンゴムからなる基膜92の中に 導電性粒子93が分散した構造の異方性導電膜91を得た。この異方性導電膜を 用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は25kPaで あった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが38%となる荷重圧の28.0 kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後は、膜厚が0.7μm減少し、導通開始荷重圧の25kPaでは導通が得られなかった。

表]

				
	実施例1	実施例 2	比較例1	比較例2
基膜	多孔質	多孔質	多孔質	シリコーン
	PTFE膜	PTFE膜	PTFE膜	ゴム
貫通孔の直径 [μ m]	15	10	25	なし
膜厚 [μm]	30	30	44	22
金属の状態	貫通孔の壁 面に析出	貫通孔の壁 面に析出	特定位置の多 孔質組織に塊 状で充填	エラストマー に金属微粒子 を分散
電極径[µm]	25	17	25	なし
電極間距離 [μm]	80	60	80	なし
金属種	Cu	Cu	Cu	Ni
導通開始荷重圧 [kPa]	6	6	3	25
膜厚38%歪み10 回負荷後の膜厚 減少量[μm]	0	0	6.1	0.7
膜厚38%歪み10 回負荷後の導通	あり	あり	なし	なし

(脚注) 比較例1の膜厚は、導通部の突起高さを含む。

請求の範囲

- 1. 合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部がそれぞれ独立して設けられていることを特徴とする異方性導電膜。
- 2. 各導通部が、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成されている請求項1記載の異方性導電膜。
- 10 3. 各導通部が、多孔質構造の樹脂部に連続して付着した導電性金属の粒子により形成されている請求項1または2記載の異方性導電膜。
 - 4. 導電性金属の粒子が、導電性金属の無電解めっき粒子である請求項3記載の異方性導電膜。
- 5. 多孔質膜が、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜である請求項1乃至4 15 のいずれか1項に記載の異方性導電膜。
 - 6. 多孔質構造の樹脂部が、それぞれポリテトラフルオロエチレンからなるフィブリルと該フィブリルによって互に連結されたノードとから形成された多孔質 構造の該フィブリルとノードである請求項5記載の異方性導電膜。
- 7. 導通部が、多孔質膜の多孔質構造を保持した状態で、多孔質構造の樹脂部 20 に付着した導電性金属により形成されている請求項1乃至6のいずれか1項に記 載の異方性導電膜。
 - 8. 膜厚方向に圧力を加えることにより、膜厚方向にのみ導電性が付与される 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の異方性導電膜。
 - 9. 合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、
- 25 第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。
 - 10. 該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔を形成し、該貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させることに

- より、導通部を設ける請求項9記載の製造方法。
- 11. 該基膜の複数箇所に、シンクロトロン放射光もしくは波長250nm以下のレーザ光を照射して、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔を形成する請求項10記載の製造方法。
- 5 12. 該基膜の複数箇所に、超音波加工により、第一表面から第二表面に貫通 する貫通孔を形成する請求項10記載の製造方法。
 - 13. 多孔質構造の樹脂部に導電性金属の粒子を付着させることにより、導通部を設ける請求項9乃至12のいずれか1項に記載の製造方法。
- 14. 各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に、無電解めっきにより導電性金 10 属を付着させる請求項10乃至13のいずれか1項に記載の製造方法。
 - 15. 各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に、化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させた後、化学還元反応による無電解めっきにより導電性金属を付着させる請求項14記載の製造方法。
- 16. 多孔質膜が、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜である請求項 9 乃至 15 15のいずれか 1 項に記載の製造方法。
 - 17. (1)多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、
- (2) 一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の 20 光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトロン放射光または波長25 0nm以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形 成する工程、
 - (3) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、
- 25 (4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び
 - (5) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程
 - の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を

付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

- 18. (I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、
- (II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波へッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、
- (III) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を 10 付着させる工程、
 - (IV) 両面のマスク層を剥離する工程、及び
 - (V) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を 付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立し て設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

- 19. (i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3 20 層構成の積層体を形成する工程、
 - (ii) 積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程、
 - (iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波へッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、
- 25 (iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、
 - (V) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、
 - (vi)両面のマスク層を剥離する工程、及び
 - (vii)無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付

着させる工程

5

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所 に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を 付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立し て設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

- 20. 前記工程(ii) において、多孔質内に染み込ませる液体として、水または有機溶剤を使用する請求項19記載の製造方法。
- 21. 多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させるに際し、粒子径0.00 $1\sim5~\mu$ mの導電性金属粒子を付着量 $0.001\sim4.0$ g/mlで付着させる 10 請求項9乃至20のいずれか1項に記載の製造方法。

FIG. 1

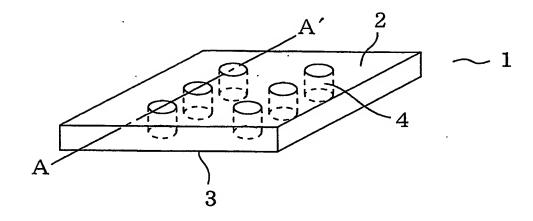


FIG. 2

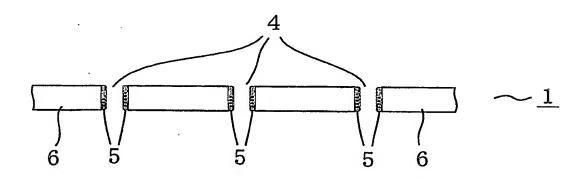


FIG. 3

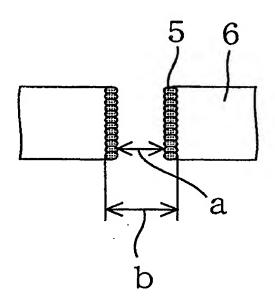


FIG. 4

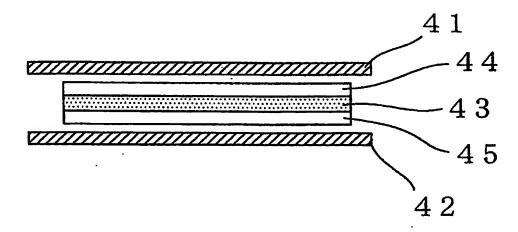


FIG. 5

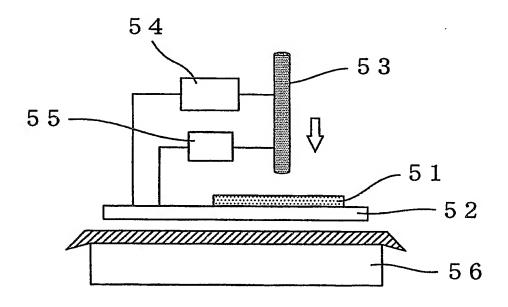
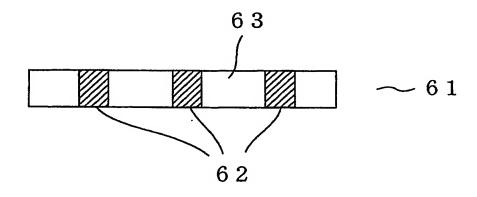


FIG. 6



3/4

FIG. 7

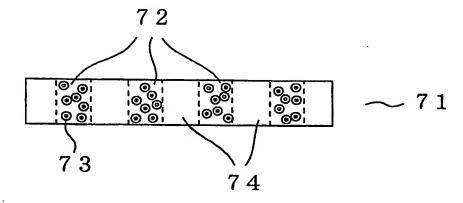


FIG. 8

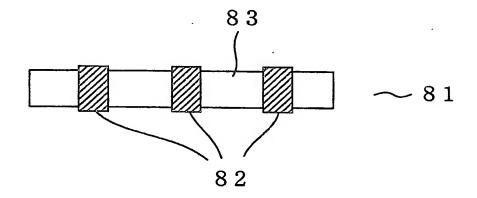


FIG. 9

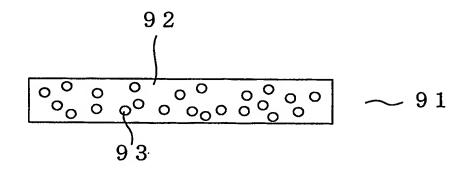
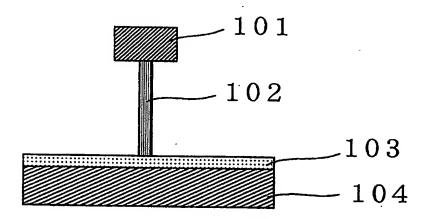


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003356

A CT ACCTOR	PCT/JP2004/0033		T/JP2004/003356
Int.Cl	CATION OF SUBJECT MATTER 7 H01R11/01		
According to In	ternational Patent Classification (IPC) or to both nation	nal classification and IPC	
B. FIELDS SI			
Minimum docui	mentation searched (classification system followed by 6 H01R11/01	classification symbols)	
Documentation	searched other than minimum documentation to the ex	tent that such documents are inclu	ded in the fields searched
Kokai J	itsuyo Shinan Koho 1971-2004 J	oroku Jitsuyo Shinan F itsuyo Shinan Toroku F	Koho 1994–2004 Koho 1996–2004
Electronic data l	base consulted during the international search (name of	data base and, where practicable,	search terms used)
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate of the relevant passage	
Х	JP 2003-59611 A (Sumitomo E	lectric Industries	Relevant to claim No.
Y A	Ltd.), 28 February, 2003 (28.02.03)		17,18
**	Full text; all drawings	,	19,20
	(Family: none)		
X	JP 11-204177 A (JSR Corp.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text; all drawings		1,5,7,9-11,
Y			14,16
Ā	(Family: none)		17,18 2-4,6,8,12,
			13,15,19-21
Y	JP 5-102659 A (Mitsubishi Ma	aterials Corp.),	17,18
A	23 April, 1993 (23.04.93), Full text; all drawings	-	19-21
	(Family: none)		
	·		
	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" document de	gories of cited documents: efining the general state of the art which is not considered cular relevance	uate and not in conflict with t	r the international filing date or priority he application but cited to understand
"E" earlier applic	ation or patent but published on or after the international	are principle of incory anderly	ving the invention nce; the claimed invention cannot be
"L" document wi	hich may throw doubts on priority cloim(a) or which is		De considered to involve an inventive
		"Y" document of particular relevance: the claimed invention con-	
		considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
the priority d	ate claimed	"&" document member of the sam	e patent family
Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report		nal search report	
03 June	, 2004 (03.06.04)	22 June, 2004	(22.06.04)
Name and mailing	g address of the ISA/	Authorized officer	
Japanes	e Patent Office		
Facsimile No.	(second sheet) (January 2004)	Telephone No.	
	(3000114 SHEEL) (January 2004)		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003356

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	JP 63-58708 A (Seiko Epson Corp.), 14 March, 1988 (14.03.88), Full text; all drawings (Family: none)	. 1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003356

Box No. II	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)
Claims	I search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons: Nos.: e they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims because extent t	Nos.: they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an hat no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims because	Nos.: they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet) I Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	xtra sheet.) quired additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable
2. As all sea any addit 3. As only :	archable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of tional fee. some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers se claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No requi	red additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is it to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remärk on Prote	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2).

"An anisotropic electrically conductive film characterized by comprising a base film in the form of a porous film made of synthetic resin and having an electric insulation property, and an electrically conductive metal adhered to a resin section of porous construction in such a manner as to penetrate from a first surface to a second surface at a plurality of places on the base film, wherein electrically conductive sections which can be made electrically conductivity in the direction of the film thickness are independently provided described in independent Claims 1 and 9 is known as an anisotropic electrically conductive film (examples: JP 2003-59611 A, JP 11-204177 A, JP 5-47428 A, JP 62-287514 A, etc.), and the inventions described in independent Claims 1 and 9 have no special technical feature.

Therefore, independent Claims 1 and 9 are not related to the inventions described in Claims 2-8, 10-16, 21 dependent on Claims in question, by technical relation including a special technical feature.

Further, the same applies to Claims 17-20.

Therefore, there is no technical relation including a special technical feature between the inventions described in Claims 1-21.

Thus, the technical relation described in PCT Rule 13.2 cannot be found between the following 14 groups of inventions, so that these groups of inventions do not comply with the requirement of unity.

```
Group of inventions 1: Claims 1, 2
Group of inventions 2: Claims 1, 3, 4
Group of inventions 3: Claims 1, 5
Group of inventions 4: Claims 1, 7
Group of inventions 5: Claims 1, 8
Group of inventions 6: Claims 9, 10, 11
Group of inventions 7: Claims 9, 10, 12
Group of inventions 8: Claims 9, 13
Group of inventions 9: Claims 9, 14, 15
Group of inventions 10: Claims 9, 16
Group of inventions 11: Claim 17
Group of inventions 12: Claim 18
Group of inventions 13: Claim 19, 20
Group of inventions 14: Claims 9, 21
```

However, as to the inventions described in groups of inventions 2-10, 14, they are the same in arrangement and producing method as the document (JP 2003-59611 A) shown as an example of known art in the above discussion on a special technical feature; therefore, no additional fee will be demanded.

国際出願番号 PCT/JP2004/003356 Α. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int C1' H01R11/01 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int Cl' H01R11/01 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 JP 2003-59611 A (住友電気工業株式会社) X 1-16, 21Y 2003.02.28. 17, 18 Α 全文,全図 19, 20 (ファミリーなし) X JP 11-204177 A (ジェイエスアール株式会社) 1, 5, 7, 9–11, 1999. 07. 30, 14, 16 Y 全文、全図 17, 18 Α (ファミリーなし) 2-4, 6, 8, 12, 13, 15, 19-21区欄の続きにも文献が列挙されている。 「 パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 03.06.2004 22. 6. 2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 3 K 9337 日本国特許庁 (ISA/JP) 石井 孝明 郵便番号100-8915 東京都千代田区段が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3332

		国际山政备号 PU1/JP20	04/003356
C (続き).	関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*		* N. 7 0 88 * 1 - 44 1 - 1	関連する
Y	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると IP 5-102650 A (三茶一二	さは、ての関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP 5-102659 A (三菱マテ 1993.04.23,	リノル休式会社)	17, 18
1	1005.04.23, 全文,全図		19–21
	(ファミリーなし)		
A	JP 63-58708 A (セイコー	エプソン株式会社)	1-21
	1988.03.14,		
	全文,全図		
	(ファミリーなし)	•	
		•	
			1
			ļ
		ľ	
]			
]			
]			
[
1			
			1
1			
L			

第Ⅱ閥 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)
40m 0 未免 3 枚 (P C I I (条(2) (a)) の規定により この国際調本規集は次の理由によりませる体質。
成しなかった。
1. □ 請求の範囲 は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。 つまり、
2. □ 請求の範囲 は、有音絵が国際調本を力まてしばできる思味さーでも。一切、2.
2. [] 請求の範囲は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. □ 請求の範囲は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に 従って記載されていない。
第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)
次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページの 第Ⅲ欄の続き を参照のこと。
1. 図 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求 の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な 請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
- こうこうパーンパックレベン中は内でに、フィ・CTFDX し7C。
1
追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
」 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
X 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄の続き

独立請求の範囲1及び9に記載された「合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を 基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂 部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部 がそれぞれ独立して設けられていることを特徴とする異方性導電膜」は、異方導電性膜とし て周知のもの(例: JP 2003-59611 A、、JP 11-204177 A、 JP 5-47428 A、JP 62-287514 A等)であり、独立請求の範囲1 及び9に記載された発明には特別な技術的特徴はない。

そのため、独立請求の範囲1及び9と、当該請求の範囲を引用する請求の範囲2-8、10-16、21それぞれに記載された発明とは特別な技術的特徴を含む技術的な関係にない。

また、請求の範囲17-20についても同様である。

したがって、請求の範囲1-21に記載された発明それぞれの間には、特別な技術的特徴を含む技術的な関係がない。

よって、以下に示す14の発明群の間にPCT規則13.2に記載された技術的な関係を見いだすことができないため、これらの発明群は単一性の要件を満たしていない。

発明群1:請求の範囲1,2

発明群2:請求の範囲1,3,4

発明群3:請求の範囲1,5

発明群4:請求の範囲1,7

発明群5:請求の範囲1,8

発明群6:請求の範囲9,10,11

発明群7:請求の範囲9,10,12

発明群8:請求の範囲9,13

発明群9:請求の範囲9,14,15

発明群10:請求の範囲9, 16

発明群11:請求の範囲17 発明群12:請求の範囲18

発明群13:請求の範囲19,20

発明群14:請求の範囲9,21

ただし、発明群 2-10、 14 に記載された発明については、上記特別な技術的特徴に関する指摘で周知技術の例として示した文献(JP 2003-59611 A)に記載されている構成及び製造方法と同様であったため、追加手数料を求めないこととした。